

## GAS-TIGHT, SEALED METAL OXIDE/HYDROGEN STORAGE BATTERY.

Patent Number: ☐ US5128219  
Publication date: 1992-07-07  
Inventor(s): SIMON GERHARD (DE); HOFMANN GUNTER (DE); KOHLER UWE (DE)  
Applicant(s):: VARTA BATTERIE (DE)  
Requested Patent: ☐ DE3929306  
Application Number: US19900568832 19900817  
Priority Number(s): DE19893929306 19890904  
IPC Classification: H01M4/24  
EC Classification: H01M4/38B, H01M10/34D, H01M10/52  
Equivalents: ☐ FR2651607, JP3014425B2, ☐ JP3098258

### Abstract

In a metal oxide/hydrogen storage battery, preferably formed as a coiled cell or as a button cell, having a negative electrode, a positive electrode, and an intermediate separator, the oxidation-sensitive negative electrode is protected against diffusing oxygen by a metallic covering of the electrode's metal hydride particles, and the oxygen reduction necessary for gas-tight operation is transferred to an auxiliary electrode which is arranged outside of the ionic path between the positive and negative electrodes. Metals with high solubility for hydrogen, such as Pd, Ni and Cu, are suitable as the covering material. The auxiliary electrode is formed as a film based on a mixture of activated carbon, a PTFE binder and conducting graphite, and is either laminated onto the negative metal hydride electrode or is spatially separated from the main electrodes, depending upon the cell's overall construction.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 39 29 306.8-45  
22 Anmeldetag: 4. 9. 89  
43 Offenlegungstag: 7. 3. 91  
46 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 17. 4. 97.

DE 39 29 306 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

71 Patentinhaber:  
Varta Batterie AG, 30419 Hannover, DE

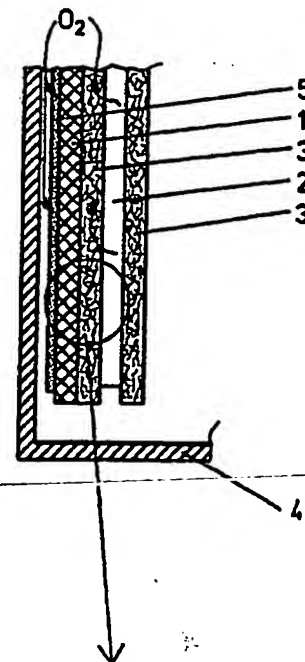
72 Erfinder:  
Köhler, Uwe, Dr., 8233 Kelkheim, DE; Simon,  
Gerhard, 8233 Kelkheim, DE; Hofmann, Günter, 8238  
Hofheim, DE

68 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 32 34 871 C1  
DE 28 38 857 A1  
DE-OS 23 07 851

64 Gasdicht verschlossener Metalloxid/Wasserstoff-Akkumulator

57 Gasdicht verschlossener Metalloxid/Wasserstoff-Akkumulator mit einer positiven Elektrode, die ein Metalloxid umfaßt, einer negativen Elektrode, die eine Wasserstoffspeicherlegierung umfaßt, einem zwischen positiver und negativer Elektrode angeordneten Separator, der einen alkalischen Elektrolyten enthält, sowie mit Mitteln zur katalytischen Rekombination des beim Überladen an der positiven Elektrode entwickelten Sauerstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallhydrid-Partikel der negativen Elektrode mit Kupfer oder Nickel umhüllt sind und daß die den Sauerstoffverzehr unterhaltenden Mittel außerhalb des Ionenpfades zwischen positiver und negativer Elektrode, jedoch in elektrisch leitendem Kontakt zur negativen Elektrode angeordnet sind.



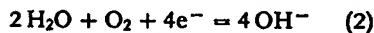
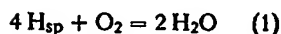
DE 39 29 306 C 2

Die Erfindung betrifft einen gasdicht verschlossenen Metalloxid/Wasserstoff-Akkumulator mit einer positiven Elektrode, die ein Metalloxid umfaßt, einer negativen Elektrode, die eine Wasserstoffspeicherlegierung umfaßt, einem zwischen positiver und negativer Elektrode angeordneten Separator, der einen alkalischen Elektrolyten enthält, sowie mit Mitteln zur katalytischen Rekombination des beim Überladen an der positiven Elektrode entwickelten Sauerstoffs

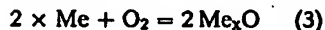
Gut bekannt unter den Sekundärzellen, die dem vorstehenden Gattungsbegriff zugeordnet werden können, sind beispielsweise Metalloxid/Wasserstoffakkumulatoren, deren negative Elektroden aus Legierungen der Systeme La/Ni oder Ti/Ni aufgebaut sind, wobei diese Legierungen häufig noch V, Cr, Zr, Mn, Al, Co etc. als Nebenbestandteile enthalten.

Der gasdichte Betrieb dieser Zellen setzt wie beim gasdichten Nickel/Cadmium-Akkumulator die fortwährende Beseitigung des beim Überladen an der positiven Elektrode entstehenden Sauerstoffs voraus, welche wegen der geringeren Kapazitätsauslegung der positiven Elektrode in der Regel durch direkte elektrochemische Reduktion an der negativen Elektrode erfolgt. Die Zellen arbeiten "im Sauerstoffzyklus".

Anders als beim Nickel/Cadmium-Akkumulator muß jedoch der entstehende Sauerstoff bei den hier in Betracht kommenden Zellen an einer negativen Elektrode umgesetzt werden, die ein wasserstoffspeicherndes Metallhydrid ist. Deshalb nimmt man an, daß an dieser Elektrode sowohl eine chemische Vereinigung des Sauerstoffs mit dem gespeicherten Wasserstoff,  $H_{sp}$ , stattfindet (Gl. 1) als auch ein Abbau des Sauerstoffs auf elektrochemischem Wege an der Elektrodenoberfläche erfolgt (Gl. 2):



Neben diesen, für die Funktionsfähigkeit des Speichermaterials unkritischen Prozessen kann es aber auch zu einer parasitären Nebenreaktion kommen, die sich negativ auf die elektrochemischen Eigenschaften der Speicherlegierung auswirkt. Der von der positiven Elektrode kommende Sauerstoff vermag nämlich mit den Komponenten der Speicherlegierung Oxide zu bilden:



Da diese Oxide vorzugsweise auf der Oberfläche der Metallhydrid-Partikel entstehen, können sie insbesondere die Kinetik der Wasserstoffaufnahme und -abgabe beim Lade- und Entladevorgang stark behindern.

Negative Elektroden von Metalloxid-Wasserstoff-Speicherzellen sind demzufolge korrosionsgefährdet, und um dieser Gefahr vorzubeugen, hat man z. B. gemäß DE 28 38 857 A1 bereits vorgeschlagen, die Sauerstoffverzehr-Reaktion gezielt an einer mit der Legierungselektrode lediglich in elektronischem Kontakt stehenden Hilfselektrode ablaufen zu lassen. Zu diesem Zweck ist eine Elektrodenanordnung vorgesehen, bei der sich im Elektrodenstapel stets eine Hilfselektrode zwischen zwei positiven Elektroden befindet und ein die Hilfselektrode umgebender Separator durch seine hochporöse, hydrophobe Beschaffenheit das Anströmen des Sauerstoffgases an die Hilfselektrode begünstigt

während ein anderes, hydrophiles Separatormaterial von geringerer Gaspermealibilität, welches jeweils eine Positive von einer Negativen trennt, den Zutritt von Sauerstoff zur letzteren behindert.

Allein das Erfordernis zweier verschiedener Separatorqualitäten und deren funktionsrichtige Einordnung zwischen den Platten, die vom Montage-Personal besondere Aufmerksamkeit verlangt machen den Aufbau dieses bekannten Akkumulators kompliziert.

Aus der DE 32 34 671 C1 ist die Beschichtung von Wasserstoffspeicher-Metallegierungen, die Eisen und Titan als Hauptbestandteil besitzen, durch Entpassivierung und anschließendes Aufbringen einer dünnen Palladiumschicht zu entnehmen.

Aus der DE-OS 23 07 851 sind Wasserstoffspeicher-elektroden bekannt, bei denen die Masseteilchen des wasserstoffspeichernden Materials von einem in Bezug auf die Wasserstoffspeicherung inaktiven  $TiNi_3$  umhüllt sind. Dazu wird das Wasserstoffspeicher-Legierungspulver mit einer Nickelschicht überzogen, anschließend wird die Elektrode auf eine Temperatur von 600 bis 800°C gebracht.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Speicherzelle nach dem eingangs formulierten Gattungsbegriff anzugeben, bei der die negative Elektrode noch wirksamer dem korrosiven Angriff des entwickelten Sauerstoffs entzogen ist und sein Abbau durch Verzehr mit sehr einfachen Mitteln erreicht wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Metalloxid/Wasserstoff-Akkumulator gelöst, wie er im Patentanspruch 1 definiert ist.

Danach liegt der Kern der Erfindung darin, daß die negative Akkumulatorelektrode gegen Zutritt von Sauerstoff wirksam abgeschirmt wird und daß der Abbau des Sauerstoffs möglichst im Außenbereich der Elektrodenanordnung, zumindest an einer peripheren Stelle der negativen Elektrode, erfolgt.

Es wurde gefunden, daß ein vorzüglicher Schutz der Elektrode in einer Beschichtung bzw. Umhüllung der ihr zugrundeliegenden hydridbildenden Legierungspartikel mit Kupfer oder Nickel besteht, welche sich durch ein großes Absorptionsvermögen für Wasserstoff auszeichnen, andererseits aber keinen Sauerstoff passieren lassen.

Die Beschichtung der Partikel kann erfolgen, indem man das Legierungspulver vor dem Verpressen zur Metallhydrelektrode in einer Badflüssigkeit galvanisch behandelt, die Ionen eines der genannten Metalle enthält, oder indem man das betreffende Metall aus Salzlösungen durch chemische Reduktionsmittel auf den Partikeln zur Abscheidung bringt.

Durch die erfindungsgemäße Beschichtung der Metallhydridpartikel wird für die negative Elektrode eine gleichbleibend hohe Aktivität hinsichtlich der Wasserstoffaufnahme und -abgabe während einer langen Zyklenlebensdauer des Akkumulators sichergestellt.

Anstelle der negativen Elektrode übernehmen andere Mittel bzw. Einrichtungen die katalytische Sauerstoffreduktion. Von ihrer Funktion her handelt es sich bei diesen Mitteln um Hilfselektroden. Sie sollen erfindungsgemäß grundsätzlich in der Zelle so positioniert sein, daß sie einerseits zwar mit der negativen Elektrode in elektrisch leitendem Kontakt stehen, andererseits aber außerhalb des Ionenpfades zwischen positiver und negativer Elektrode liegen. Gemäß einer solchen Anordnung kann die Hilfselektrode beispielsweise an der Außenseite einer negativen Elektrode angeordnet sein, welche endständig Elektrode eines Elektrodenatzes ist; sie

kann ferner von negativen Elektroden beidseitig gegen positive Elektroden abgeschirmt sein oder räumlich auch ganz von der Anordnung, die durch die positive und negative Hauptelektrode gebildet wird, abgekoppelt sein.

Die den Sauerstoffverzehr unterhaltenden Hilfselektroden werden durch einfaches Mischen von Aktivkohle mit etwas Leitruf und einem Bindemittel sowie anschließendes Auswalzen zu einer Folie hergestellt. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung der Ausgangsmischung sollte bei 20 Gew.-% bis 80% Gew.-% Aktivkohle, 3% bis 20% Leitruf und 10% bis 30% PTFE-Binder liegen. Besonders vorteilhaft ist eine Walzmischung aus ca. 75 Gew.-% Aktivkohle, ca. 7,5 Gew.-% Leitruf und ca. 17,5 Gew.-% PTFE.

Ein sehr günstiger Ort für die Anbringung einer solchen Sauerstoffverzehr-Folie ist in einer Wickelzelle, einer bevorzugten Ausführungsform des Akkumulators gemäß der Erfindung, die Außenseite der negativen Bandlektrode, welche im Elektrodenwickel ohnehin die äußere Spiralwicklung bildet, so daß die an dieser Stelle aufgepreßte oder aufgewalzte Folie zugleich im elektrischen und mechanischen Kontakt zum Gehäusebecher steht.

Auf ähnlich vorteilhafte Weise lassen sich die erfindungsgemäßen Maßnahmen bei Wasserstoff-Speicherelementen in Form der Knopfzelle verwirklichen.

Anhand einiger Figuren werden mögliche Ausgestaltungen der Erfindung verdeutlicht.

Fig. 1 zeigt einen Ausschnitt aus einem Metalloxid/Wasserstoff-Akkumulator vom Typ der Wickelzelle, dessen negative Elektrode erfindungsgemäß vor Sauerstoff-Korrosion geschützt ist und die außenseitig mit einer Hilfselektrode für den katalytischen Sauerstoffverzehr versehen ist,

Fig. 2 zeigt die Elektrodenanordnung der Fig. 1 in einer Vergrößerung,

Fig. 3 zeigt eine ähnliche Elektrodenanordnung wie in Fig. 1, jedoch mit einer von der negativen Elektrode räumlich getrennt angeordneten Hilfselektrode,

Fig. 4 zeigt eine erfindungsgemäß ausgestaltete Knopfzelle.

In der Schnittdarstellung einer Metalloxid/Wasserstoff-Wickelzelle nach Fig. 1 ist die korrosionsgeschützte negative Metallhydridelektrode 1 innenseitig von der positiven Elektrode 2 durch ein Separatorvlies 3 getrennt und an ihrer dem Gehäusebecher 4 zugekehrten Außenseite mit einer Hilfselektrode 5 in Form einer Sauerstoffverzehrsschicht belegt. Die Verzehrsschicht ist eine aus einer Trockenmischung von Aktivkohle, PTFE-Pulver und Leitruf gebildete Folie und dem negativen Elektrodenband unmittelbar auflaminiert.

Dank der erfindungsgemäßen Abschirmung des aktiven Materials der negativen Elektrode gegen den von der Positiven her ausströmenden Sauerstoff wird dieser zum Außenbereich des Elektrodenwickels hin umgelenkt und an der dort befindlichen Verzehrsschicht abgebaut.

Die Ausschnittsvergrößerung nach Fig. 2 läßt die an der negativen Elektrode 1 getroffene Schutzmaßnahme gemäß der Erfindung erkennen, welche aus einer metallischen Umhüllung 6 der aktiven Metallhydridpartikel bzw. wasserstoffspeichernden Legierungspartikel 7 besteht. Durch seine hohe spezifische Protonenleitfähigkeit bzw. durch sein hohes spezifisches Lösungsvermögen für Wasserstoff gewährleistet das Umhüllungsmedium aus Ni oder Cu einerseits eine gute Funktionsfähigkeit der Wasserstoffspeicherelektrode und bewahrt sie

andererseits langfristig vor oxidativer Zerstörung.

Die Elektrodenanordnung in einer Wickelzelle macht es möglich, die Hilfselektrode für den Sauerstoffverzehr auch gänzlich außerhalb des Elektrodenwickels, jedoch in elektrisch leitendem Kontakt zur negativen Elektrode zu positionieren, nämlich in Form einer Ronde — oder eines Stapels aus mehreren Ronden — an einer Stirnseite des Wickels, beispielsweise nahe dem Zellenboden als Bodenronde.

Besonders vorteilhaft läßt sich hier, wie in Fig. 3 dargestellt, die Hilfselektrode 5 mit einer Multikontaktscheibe 8 verbinden, welche in diesem Falle den Stromableiter für die negative Elektrode 1 bildet und über einen zungenartigen Fortsatz 9 mit dem Gehäusebecher 4 als dem äußeren Zellenpol elektrisch kontaktiert ist. Die rondenförmige Hilfselektrode kann dabei, wie hier gezeigt, als Einlegeteil in die Multikontaktscheibe integriert sein.

In Fig. 4 sind die erfindungsgemäßen Maßnahmen zum Korrosionsschutz der negativen Elektrode durch sauerstoffundurchlässige Umhüllung der Metallhydridpartikel, Abbau der Sauerstoffdrucks in der Zelle räumlich getrennt von der negativen Elektrode mittels einer Verzehrelektrode — auf eine Knopfzelle mit tablettentförmigen Elektroden angewandt. Die schematische Darstellung zeigt unabhängig von der Gehäusekonstruktion, die auch andere Ausführungen umfassen kann, die mit der Erfindung grundsätzlich im Einklang stehende Anordnung von negativer, vor Sauerstoffzutritt geschützter Metallhydridelektrode 1, positiver Metalloxidelektrode 2 sowie des zwischen beiden Elektroden liegenden und den Elektrolyten enthaltenden Separators 3, wobei eine Sauerstoffverzehrelektrode 5 der Außenseite der negativen Elektrode aufliegt. Eine Kontaktfeder 10 sorgt für einen Abstandspalt zwischen dem Deckelteil 11 und der Verzehrelektrode 5, so daß der Sauerstoff an letztere ungehindert herandiffundieren kann.

#### Patentansprüche

1. Gasdicht verschlossener Metalloxid/Wasserstoff-Akkumulator mit einer positiven Elektrode, die ein Metalloxid umfaßt, einer negativen Elektrode, die eine Wasserstoffspeicherlegierung umfaßt, einem zwischen positiver und negativer Elektrode angeordneten Separator, der einen alkalischen Elektrolyten enthält, sowie mit Mitteln zur katalytischen Rekombination des beim Überladen an der positiven Elektrode entwickelten Sauerstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallhydrid-Partikel der negativen Elektrode mit Kupfer oder Nickel umhüllt sind und daß die den Sauerstoffverzehr unterhaltenden Mittel außerhalb des Ionenpfades zwischen positiver und negativer Elektrode, jedoch in elektrisch leitendem Kontakt zur negativen Elektrode angeordnet sind.

2. Akkumulator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die den Sauerstoffverzehr unterhaltenden Mittel von einer schichtförmig gewalzten Aktivkohlemischung gebildet sind.

3. Akkumulator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Walzmischung 50 Gew.-% bis 80 Gew.-% Aktivkohle, 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% Leitruf und 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% PTFE enthält.

4. Akkumulator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Walzmischung aus ca. 75 Gew.-%

Aktivkohle, ca. 7,5 Gew.-% Leitruß und ca. 17,5 Gew.-% PTFE zusammengestellt ist.

5. Akkumulator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Wickelzelle ist.

5

6. Akkumulator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Walzmischung auf die äußere Seite der negativen Elektrode, welche im Kontakt mit dem Gehäusebecher steht, aufgebracht ist.

7. Akkumulator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Walzmischung in Form einer oder mehrerer Ronden an einer Stirnseite des Elektrodengewickels angeordnet ist.

10

8. Akkumulator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Ronden als Einlegeteile in eine Multikontaktscheibe integriert sind.

15

9. Akkumulator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Knopfzelle ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Fig. 1

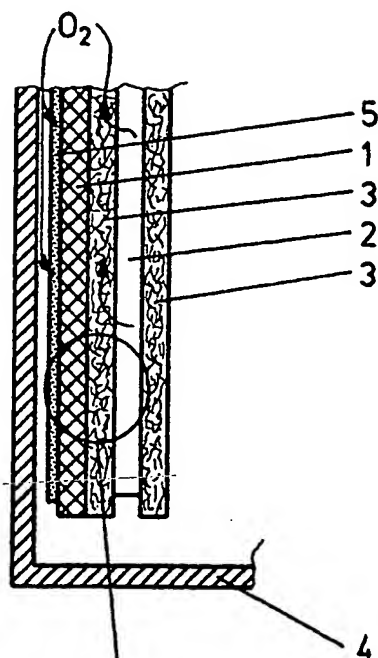


Fig. 3

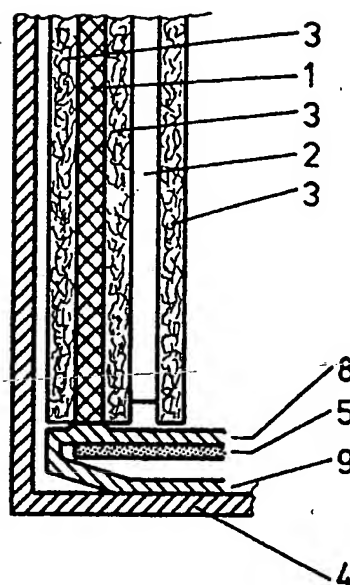


Fig. 2

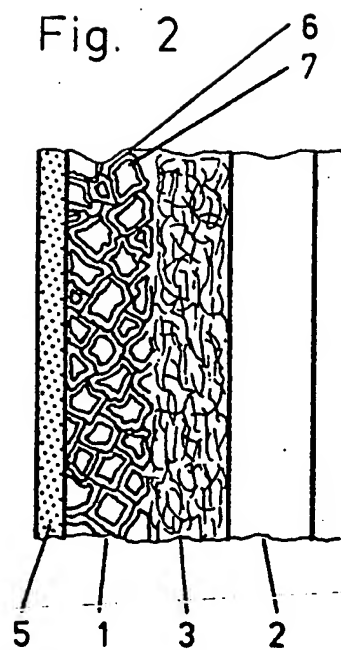


Fig. 4

